

特許公報

⑩公告 昭和48年(1973)7月23日

発明の数 1

(全4頁)

2

⑪アルミニウム、鉄及び亜鉛上の保護層製造法

ワニス塗布の後でお变形の行なわれる場合には、ワニスの付着が不完全であるという欠点を有する。

⑫特願 昭45-56858

またこの点で、層を形成しない焼酸塗化法によつて製造された比較的薄い層は、実地の要求に応え

⑬出願 昭45(1970)6月29日

ない。前記要求は、なるほど亜鉛の場合にはクロム酸塗層によつて可成り良く満足されるが、しか

優先権主張 ⑭1969年6月28日⑮西ドイツ

しクロム酸塗化法は、大量の廃水が解毒されねばならず、これによつてこの方法が特に費用のかかるものになるという欠点を有する。また、屢々

ツコ P1933013-3

ム酸塗層の場合ですらワニス——及びプラスチック層の良好な付着が要望されている。これは、特

⑯発明者 クリストイーン・リース

同 ドイツ連邦共和国ケルン・カルク・

ソンブストラーテ67-69

ム酸塗層の場合ですらワニス——及びプラスチック層の良好な付着が要望されている。これは、特

ギュンタール・シエトルフエンフェルス

ム酸塗層の場合ですらワニス——及びプラスチック層の良好な付着が要望されている。これは、特

ドイツ連邦共和国ヒュルト・エーレン・ユリツヒ・ストラーゼ1

ム酸塗層の場合ですらワニス——及びプラスチック層の良好な付着が要望されている。これは、特

⑰出願人 ゲールハルト・コラルディン・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレ

一般に、アルミニウム上にはクロム酸塗層が施

シクテル・ハフツング

される。しかしこの方法は、鉄及び鋼上に保護層を施すためには適当ではない。屢々地においては、

ドイツ連邦共和国ケルン・エーレン

シエトルフ・ヴィクトルスドルフ

エル・ストラーゼ215

ム酸塗層の場合ですらワニス——及びプラスチック層の良好な付着が要望されている。これは、特

⑱代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

ム酸塗層の場合ですらワニス——及びプラスチック層の良好な付着が要望されている。これは、特

フ

問題が生じる。前記金属それぞれのために特定溶

発明の詳細な説明

液を使用することは比較的費用がかかる。

本発明は、アルミニウム、鉄又は鋼ならびに亜鉛又は亜鉛メキシされた表面上に、前記金属に対する同一操作条件下で酸性溶液を用いて保護層を製造する方法に関する。この方法は、特に帶状材料のために使用される。

本発明の目的は、アルミニウム、鉄又は鋼及び

腐蝕保護及びペイント——、ワニス——及びプラスチック層の付着を改善するために、鋼及び亜鉛又は亜鉛メキシされた表面上に酸性溶液を用いて保護層を施すことはすでに公知である。また、鋼表面の場合には一般に焼酸塗化液を用い、亜鉛表面の場合にはクロム酸塗化液を用いた。しかしいずれにしてもこの方法では満足すべき結果を得ることはできなかつた。それ自体良好な腐蝕保護を付与する焼酸塗層は、

亜鉛又は亜鉛メキシされた表面上に保護層を製造するため单一方法を開発することであり、この方法

によれば、同一操作条件下で種々の金属表面を処理することが可能である。

新規方法は、金属として計算して0.1～15%の量の、硼素、チタン、ジルコニウム又は鉄の錯

化合物、1.0～1.0 g/lの堿化物イオン及びナトリウムメタニートロンベンゾールスルホネートとして計算して0.5～3.0 g/lの酸化剤を含

有するクロム酸——、焼酸——及び蕪酸不含の溶

液を用いて金属表面を層の形成されるまで処理し

かつ場合によつては引続き形成された保護層をクロム酸及び(又は)焼酸を含有することを特徴と

する。

特に、硼素の錯化合物溶液を使用するのが適當

であることが立証された。これによつて、層が後で変形されても、良好な腐食保護ならびにワニスー及びプラスチック層に対する優れた付着基礎を成す、特に強固で耐久性ある層が製造される。

使用される前記錫化合物は、直接添加されるか又は浴液中ではじめて形成される水溶性化合物である。後者は、金属の水溶性塩ならびに相応する量の錫化合物イオンの添加によつて行なうことができる。これにより、例えば硫酸チアル又是塩化ジルコニルも使用することができます。鉛は、錫化合物としての他に、例えば硫酸塩、硝酸塩又は塩化物とともに添加してもよい。また、処理浴液は、本発明による金属の数値又はこれら金属の異なる塩の化合物も含有してよい。錫化合物イオンは、これら錫化合物の形で導入されない場合には、錫化水素酸もしくはその中性又は酸性塩として処理浴液に添加される。錫化合物の形成にとつて化学量論的に必要な量以上の過剰の錫化合物イオンは、所望のpH範囲が維持される限り有利である。被覆浴液は、殊に、遊離錫化合物イオン0.1g/l~10g/lが存在する程度の錫化合物を含有しなければならない。

本発明により使用される浴液は、殊に酸化剤としてナトリウムメタニートロベンゾールスルホネートを含有する。またナトリウム塩の代りに、所望の場合には遊離酸も使用することができる。この酸化剤を使用する場合には、金属表面の処理時間を極めて大きい範囲で変化させることができるのである。

しかしまた、ニトロベンゾールスルホネートの代りに他の酸化剤も使用することができ、この際に、磷酸塩浴液用酸化促進剤として公知の酸化剤、例えば硝酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、過酸化水素及びその付加生成物、脂肪族及び芳香族ニトロー及びニトロソ化合物、例えはニトログアニジン、ビクリン酸、ニトロフェノールならびにジニトロトルオールスルホン酸及びキノンが該当する。また、異なる酸化剤の混合物も使用することができる。酸化剤は、ナトリウムメタニートロベンゾールスルホネートとして計算して2~15g/l量で有利に使用される。

更に、層形成は、層中で不溶性の酸化物を形成しつつガネシウムと水素との間の電化作用による金属塩を酸性浴液に添加することによつて、尚一

層促進され得ることが判明した。殊にこれは、亜鉛、ニッケル、コバルト及び3個のクロムの水溶性塩である。使用すべき量は、約0.1~3g/l、殊に0.2~2g/lである。

前記の観察、チタン、ジルコニウム又は鉄の錫化合物、錫化合物イオン及び酸化剤に対する各数値規定は、その下限以下の量では工業的に使用することのできない保護層が生じまたその上限以上の量を使用した場合にはそれに伴なう一層利益が得られないことに基づく。

処理浴液は、実際には、クロム酸もしくはクロムVI化合物、亜硫酸又は亜硫酸塩及び磷酸塩不含でなければならない。これら化合物もしくは相応するアニオンによつて本発明による層形成は阻害される。それというのもこれら自体が層形成アミニオとなるからである。例えは磷酸塩の比較的少量でも、すでにワニス層の付着を減退させる。更に、クロム酸及びクロムVI化合物はその毒性及びこれと相俟つて費用のかかる廃水清浄化の故に除外されなければならない。

酸性浴液のpH値は、殊に3.0~6.8の範囲に在る。至適pH値は、金属基材及び本発明による選択された被覆浴液に左右されて変化し得る。特に、3.9~4.9の範囲が適當であることが立証された。pH値の調節は、アルカリ浴液又は酸を用いて行なうことができる。

処理時間は、殊に短くかつ一般には3~180秒、特に5~60秒である。従つて処理時間は極めて短いので、荷装置で極めて高い帶速度を用いて操作することができ、処理のために特に大きい浴もしくは吹付け塔城を使用する必要がない。

酸性浴液の使用温度は、15~95℃、殊に40~65℃である。浴液は、浸漬一又は塗布法で、しかし殊に吹付法又はロールコーティングを用いて使用することができる。本発明による処理の前に金属表面を清浄するか又は脱脂する。この清浄化及び脱脂は、溶剤を用いるか又は常用のアルカリ性、中性又は酸性清浄剤によつて行なうことができるが、かつ汚れ程度に左右される。

多くの場合、製造された金属錫化合物並びに金属酸化物からなる層を後不動態化するのが有利である。この後不動態化は、クロム酸及び(又は)磷酸の希釈浴液もしくは酸性クロム酸塩及び(又は)磷酸塩を用いて行なうことができる。この際、ク

クロム酸及び(又は)磷酸もしくはその塩の濃度は、一般に $0.6\text{ g}/\text{l}$ ～ $5\text{ g}/\text{l}$ である。

本発明の有利な実施形式は、クロム酸イオンを含有する希釈されたクロム酸による保護層の後処理にある。この際使用される濃度は、一般に $\text{CrO}_3 \cdot 0.2 \sim 3\text{ g}/\text{l}$ 及び $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0.6 \sim 1.9\text{ g}/\text{l}$ である。後不燃化に引続き層を乾燥する。後処理の前に水で洗浄するのが有利であるが、但し特に適当な歯り出しロールを用いて操作する場合には、この洗浄は必ずしも必要ではない。

所望ならば、後処理は金属表面の種類に応じて変化させることができる。

後処理の際の場合によつては生じるクロム酸溶液の濃度は、常用のクロム酸塩化法と比較して少なくかつ廃水困難の生じないようにバッチ的に容易に選元することができる。

処理浴は、前記化合物を溶解することにより又は相応する濃縮物を希釈することによつて製造することができる。浴は、長時間にわたつて使用可能でありかつ濃度も出発成分で補充されて一定点に維持され得る。この際浴液の点とは、通常ブロムフェノールブルー(遊離酸)もしくはフェノールフルタレン(金酸)の変色点まで浴溶液 1 ml を滴定するに必要な $1/10\text{ N NaOH}$ の量のことである。浴を同じ液体又は固体濃縮物を用いて補充する場合には、数回の補充後に追加的pH補正が必要になり得る。

この理由から、浴は、堿素、チタン、ジルコニア及び(又は)鉄の錯化合物及び少なくとも酸化剤を含有する浴液もしくは濃縮物で有利に補光されかつ遊離酸:全酸の酸比は、 $1 : 1.0 \sim 1 : 3.0$ 、殊に $1 : 1.5 \sim 2.5$ を有する。

本発明による方法は、アルミニウム、鉄もしくは鋼、亜鉛及び亜鉛メキシされた表面上に、良好な腐食保護力を与えかつ優れたワニス付着性を有する均一に薄く、容易に変形可能な、均質な被覆を製造する。鋼上の層は、ネズミ色～淡青色の光彩を呈し、亜鉛及びアルミニウム上の層は、純い淡灰色～淡黄色の光彩を呈する。本方法は容易に操作することができ、かつ浴は極めて長い安定時間有する。

同じ浴は、同一操作条件下で前記金属表面のすべての種類に対して使用することができる。

次に、本発明を実施例について詳述する。

例 1

吹付け装置で帶鋼、ゼンジニア法で亜鉛メキシされた帶鋼ならびにアルミニウム帶に次々と保護層を施した。更に次に、これらの層をアルカリで脱脂し、冷却水で洗浄し、引続き次の組成の浴液で処理した：

$\text{Na}_3[\text{BF}_4]$	$1.5\text{ g}/\text{l}$
NaNO_3	$4.0\text{ g}/\text{l}$
ナトリウム-メタニトロペ	$4.5\text{ g}/\text{l}$
ゾールスルホネート	

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.2\text{ g}/\text{l}$
pH 値を 6.6 に調節した。処理温度は 35°C であり、処理時間は 120 秒であつた。引続き冷却水で洗浄しがち帶鋼の際には $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 0.1$ 重量%、ゼンジニア法で亜鉛メキシされた帶の際にはクロム酸 0.02 重量%を含有する浴液を用いて 6 秒間で後不燃化した。次いで乾燥した。

しかし、層を形成する処理浴液は、帶の種類に拘わらず同じである。この処理浴液により、アルミニウム及びゼンジニア法で亜鉛メキシされた材料ならびに鋼上に薄い、均一に良質の、変形可能な、ペイント及びプラスチックに対する優れた付着性を有する層が得られた。

亜鉛表面から鋼表面又はアルミニウム表面に変わらざる際にも、浴の組成又は処理条件、例えば搬送速度(処理時間)、pH 値及び浴温度を変化させる必要はなかつた。

例 2

例1で記載した処理浴液の代りに、次の組成の浴液を使用したが、この際も同様に良好な結果を得られた：

$(\text{NH}_4)_2[\text{ZrF}_6]$	$1.5\text{ g}/\text{l}$
NaNO_3	$2.60\text{ g}/\text{l}$
$\text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0.5\text{ g}/\text{l}$
ナトリウム-メタニトロペ	$1.0\text{ g}/\text{l}$
ゾールスルホネート	

pH 値は 5.2 、処理温度は 70°C 、処理時間は 30 秒であつた。

70°C 以下、例えば $55 \sim 65^\circ\text{C}$ 及び曝露時間 $20 \sim 60$ 秒で、同様に良質の層が得られた。

例 3

吹付け装置で鋼、亜鉛メキシされた鋼及びアルミニウムより成る帯状試料上に次々に被覆を施した。どの場合にも金属帯をアルカリ性清浄剤で脱

臘して清浄にし、冷却水で洗浄し、次いで次の組成の浴液を用いて処理した。

弗化鋼素酸亜鉛	3 0.0	g/l
亜硝酸ナトリウム	6 3 7 8 / l	
弗化アンモニウム	4.0	g/l

浴液の pH 値は、水酸化ナトリウムを用いて pH 範囲 4.3 ~ 4.9 に調節した。処理温度は約 65 °C であった。処理の後、金属帶を冷却水で洗浄し、クロム酸溶液 (Cr - VI - オン 0.6 %, Cr - Ⅳ - オン 0.2 %) で後不処理化し、次に乾燥した。処理時間を変えたところ、異なる層重量が得られた。処理時間 60 秒では、鋼上で層重量 0.8 3 g/cm² が、亜鉛メタキされた鋼上で層重量 2.1 g/cm² が、アルミニウム上で層重量 2.4 g/cm² がそれぞれ得られた。どの場合にも被覆は、淡灰 15 色を呈し、無定形状にかつ均質に分布されかつペインツに対する優れた付着性ならびに極めて良好な耐腐蝕性を示した。

浴負荷の増大する際には、亜鉛濃度が 4.5% 以上、殊に 1.0 g/l 以上に維持されるように、被覆浴液に弗化鋼素酸亜鉛を補充した。浴の弗化物活性は、必要に応じて弗化アンモニウムを添加して、沸騰イオン 2.0 g/l 以上に相応する濃度に調節しなければならない。亜硝酸塩濃度は、亜硝酸として計算して、殊に 0.2 5 g/l に、又 25 はそれより高く調節される。pH 値は、水酸化ナトリウムを添加して、殊に 4.3 ~ 4.9 の範囲で維持する。

弗化鋼素酸亜鉛の添加は、金属上の焼酸化亜鉛被覆を製造する際に使用される公知の亜鉛滴定法によつて容易に調節することができる。弗化物イ

5 オン含量は、電子装置例ええば市販されているライ 10 ンガードメーター (Lineguard Meter) 及び 1.0 1 A (アメリカ合衆国特許 3 3 5 0 2 8 4 号明細書に記載) によつて有利に監視される。亜硝酸鉛濃度は、常用の滴定法、例えば酸化剤として亜硝酸塩を使用して金属上に被覆を施す方法において使用される過マンガン酸滴定法によつて最も良く制御される。

④特許請求の範囲

1 すべての金属に対する同一操作条件下でアルミニウム、亜鉛及び鉄上に酸性浴液を用いて保護層を製造するに当り、金属として計算して 0.1 ~ 1.5 g/l 量の硼素、チタン、ジルコニウム又は鉄の錯化合物、1.0 ~ 1.0 g/l 量の遊離弗化物イオン及びナトリウム-メタニトロベンゾール 20 スルホネートとして計算して 0.5 ~ 3.0 g/l の酸化剤を含有するクロム酸-、磷酸-及び藤醸不含の浴液を用いて、層の形成されるまで金属表面を処理しつゝ場合には引き続き形成された保護層をクロム酸及び(又は)磷酸を含有する浴液を用いて後処理することを特徴とするアルミニウム、亜鉛及び鉄上の保護層の製造法。